

COMPOSITION FOR HIGH-REFRACTIVE-INDEX PLASTIC LENS AND LENS MADE THEREOF

Patent Number: JP7165859

Publication date: 1995-06-27

Inventor(s): KAWAUCHI KEIYA; others: 02

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested Patent: JP7165859

Application Number: JP19930317806 19931217

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G18/38; G02B1/04

EC Classification:

Equivalents: JP3256358B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a composition useful for obtaining a lowly hygroscopic lens excellent in heat resistance, impact resistance and surface hardness by making it of a monomer mixture containing a specified polyisocyanate and a plurality of specified compounds.

CONSTITUTION: This composition is prepared from a monomer mixture comprising at least one polyisocyanate represented by formula I (wherein X is H or CH₃; R is Cl, Br, CH₃ or C₂H₅; m is 0-4; and n is 2-4), 1,2-bis[(2-mercaptoethyl) thio]-3mercaptopropane represented by formula II, and at least one aromatic compound substituted by three or four mercaptomethyl groups [e.g. 1,2,4-tris(mercaptomethyl) benzene].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-165859

(43)公開日 平成7年(1995)6月27日

(51)Int.Cl.^a
C 0 8 G 18/38
G 0 2 B 1/04

識別記号 庁内整理番号
NDQ

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-317806

(22)出願日 平成5年(1993)12月17日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 川内 啓也

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 笹川 勝好

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 小林 誠一

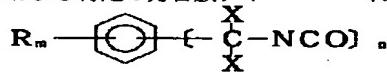
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 高屈折率プラスチックレンズ用組成物およびレンズ

(57)【要約】

【構成】 一般式(1)で表されるポリイソシアナート、式(2)のポリチオールおよび特定の芳香族チオ-

ル化合物の三成分を含む単量体からなる高屈折率プラスチックレンズ用組成物、および該組成物を重合して得られる樹脂からなるレンズ。



【効果】 本発明の含硫ウレタン樹脂からなるレンズは、無色透明で、高屈折率、低分散、軽量であり、耐候

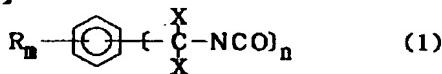
性、耐衝撃性、耐熱性に優れ、さらに低吸湿性で、表面硬度に優れている。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(a)として一般式(1)(化1)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上、

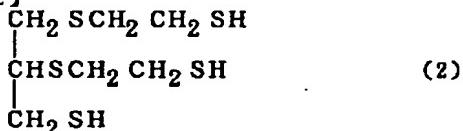
【化1】



(式中、Xは水素原子またはメチル基を示し、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、mは0~4、nは2~4の整数を示す)

成分(b)として式(2)(化2)で表される1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン、

【化2】



成分(c)として3個または4個のメルカブトメチル基で置換された芳香族化合物の少なくとも一種以上、の三成分を含む単量体混合物からなる高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項2】 NCO基とSH基が、NCO基/SH基の比率で、0.5~1.5であり、且つ、成分(c)がポリチオール全成分の5~50重量%である請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項3】 成分(a)がキシリレンジイソシアナートであり、成分(c)が1, 2, 4-トリス(メルカブトメチル)ベンゼンであることを特徴とする請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のレンズ用組成物を重合して得られる含硫ウレタン系樹脂からなる高屈折率プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、眼鏡用レンズ等の各種光学用レンズなどに用いられる、耐熱性に優れ、さらに低吸水性で、表面硬度に優れた高屈折率プラスチックレンズ、および該レンズを製造するための組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックレンズは、無機レンズに比べて軽量で、割れにくく、染色が可能なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子分野で急速に普及してきている。現在、これらの目的に広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカルボネート(以下、D A Cと略称する)を注型重合したD A C樹脂からなるものがある。このD A C樹脂は、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研

磨性等の加工性が良好であること等の特徴を有しております。ファッショニ性豊かなニーズに対応できるものである。しかしながら、D A C樹脂は、屈折率が無機レンズに比べて低いため、ガラスレンズと同等の光学特性を得るには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることは避けられない。このため、より高い屈折率をもつレンズ用樹脂が望まれていた。

【0003】 D A C樹脂よりも屈折率が高いレンズとして、ポリウレタンレンズが知られている。本発明者らは、このポリウレタンレンズとして、例えば、U S P-4775733号公報(特開昭63-46213号公報)においては、キシリレンジイソシアネート化合物とポリチオール化合物との重合物からなるポリウレタンレンズを提案しており、眼鏡用レンズなどの光学用レンズに広く普及している。また、更に屈折率の高いポリウレタンレンズとして、例えば、U S P-5191055号公報(特開平2-270859号公報)に記載のトリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との重合体からなるポリウレタンレンズを提案している。しかしながら、これらのポリウレタンレンズは、一般にオレフィン基のラジカル重合型の樹脂、例えば、D A C樹脂に比べて、耐熱性が劣るために、通常、60~90°C程度の熱加工を必要とするレンズの染色や表面コートなどの後加工の際に、レンズの変形が起こり易く、熱加工温度を低く保たなければならないという欠点がある。

【0004】 これに対して、ポリウレタン樹脂の耐熱性を向上させる方法としては、特開平2-275901号公報、E P 408459号公報(特開平3-56525号公報)等が知られている。しかしながら、特開平2-275901号公報に記載されている2種類の脂肪族ポリチオール化合物と芳香族ポリイソシアネート化合物との重合物からなるポリウレタン樹脂は、屈折率が1.57~1.61程度と低く、また、この方法により得られるポリウレタン樹脂は、吸水率が高いため、中心厚の薄いレンズでは、吸水してレンズの中心部に変形を起こすことがある。さらに、得られる樹脂の表面硬度が低く、成型したレンズにキズがつきやすいという欠点を有している。また、E P-408459号公報に記載されている3個以上の反応基を有するポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との重合物からなるポリウレタン樹脂は、耐熱性が高すぎるため、通常の方法ではレンズを染色するのが困難である。

【0005】 更に、チオール成分として1, 2, 4-または1, 3, 5-トリス(メルカブトメチル)ベンゼンあるいは1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼンを単独で使用する場合には、イソシアナート成分としてキシリレンジイソシアナートの使用は、得られるポリウレタン樹脂の耐熱性が高過ぎることに由来する染色性の悪さ、アッペ数の低さや白濁の点から好ま

しくない。さらにまた、耐熱性を向上させる目的で使用されるチオール成分は、固体になることがある。例えば、本願発明において好ましく用いられる1, 2, 4-または1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、あるいは1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼンは、比較的融点が高く、粘度も高いため、チオール成分として単独で使用する場合には、レンズの成型操作上、取扱いが非常に煩雑になり作業性に劣る。

【0006】

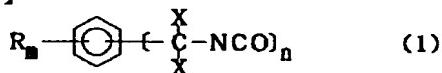
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物との重合物からなるポリウレタンレンズにおいて、その染色や表面コートなどの後加工における熱的条件の選択の自由度を高めるため、その耐熱性を向上させる方法を提供し、さらに、低吸水性で、表面硬度に優れたレンズを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために、鋭意検討した結果、本発明に到つたものである。即ち、本発明は、成分(a)として一般式(1)(化3)で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上、成分(b)として式(2)(化4)で表される1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、および、成分(c)として3個または4個のメルカプトメチル基で置換された芳香族化合物としては、例え、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベ

【0008】

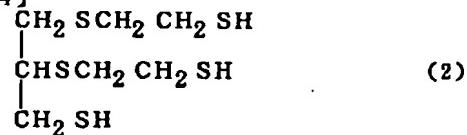
【化3】



(式中、Xは水素原子またはメチル基を示し、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、mは0~4、nは2~4の整数を示す)

【0009】

【化4】



【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における成分(a)は、一般式(1)で表される化合物であり、具体的には、o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイ

ソシアネート、テトラメチル-p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート、及びこれらの核塩素化物、臭素化物、メチル化物またはエチル化物等、例えば、4-クロル-m-キシリレンジイソシアネート、4, 5-ジクロル-m-キシリレンジイソシアネート、2, 3, 5, 6-テトラブロム-p-キシリレンジイソシアネート、4-メチル-m-キシリレンジイソシアネート、4-エチル-m-キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらの一部は市販されている。成分(b)である式(2)で表される1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパンは、特開平2-270859号公報に記載の方法、即ち、エビハロヒドリンと2-メルカプトエタノールを反応させ、ついでチオ尿素を反応させる方法により、容易に製造される。

【0011】また、成分(c)である3個または4個のメルカプトメチル基で置換された芳香族化合物としては、例え、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼンまたは1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、または、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼンなどが挙げられる。これらの化合物の多くは、文献記載の公知化合物であり、安価かつ容易に入手できる化合物から、文献記載の方法により簡便に製造できる。例え、M. Nakazaki, et al., J. Org. Chem., 43, 1041 (1978)、T. Otsubo, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62164 (1989)等に開示されているように、対応する安息香酸誘導体、あるいは、そのエステル誘導体を適当な方法で、ベンジルアルコール誘導体に還元し、ハロゲン化ベンジル誘導体へと変換した後、チオ尿素と反応させ、加水分解することにより、製造することができる。これらの化合物は、単独で用いても、あるいは混合して用いてもよい。本発明においては、これらの化合物の内、成分(a)としては、キシリレンジイソシアネート、成分(c)としては、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼンが好ましく用いられる。

【0012】本発明における各成分の使用割合、即ち、成分(a)の一般式(1)で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上と、成分(b)の式(2)で表されるポリチオールおよび成分(c)の芳香族チオール化合物の少なくとも一種以上の使用割合は、NCO基/SH基の比率で、0.5~1.5の範囲で、好ましくは0.6~1.4、最も好ましくは0.7~1.3の範囲である。また、成分(c)の芳香族チオール化合物は、ポリチオール成分全体に対して、5~50重量%の範囲で、好ましくは10~45重量%、最も好ましくは12~40重量%の範囲である。この芳香族チオール化

合物が、ポリチオール成分全体に対して、5重量%未満では充分な耐熱性の向上が得難く、また、50重量%を越えると耐熱性が高くなりすぎるため、通常の方法では容易に染色するのが困難となる傾向がある。成分(c)のチオール化合物の使用割合は、使用される成分(a)の化合物、成分(c)の化合物によって、また得られるレンズに要求される諸物性により適宜決められる。

【0013】本発明においては、重合反応の促進のための重合触媒、耐候性改良のための紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料、光安定剤、油溶染料などの添加剤を、必要に応じて、適宜加えてもよい。本発明のレンズの作製は、成分(a)の一般式(1)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上と、成分(b)の式(2)で表されるポリチオールと、成分(c)の脂肪族チオール化合物の少なくとも一種以上とを含む単量体混合物に、必要に応じて、添加剤を加えて、公知の注型重合法、すなわち、ガラス製または金属製のモールドと樹脂製ガスケットを組み合わせたモールド型の中に混合液を注入し、加熱して硬化させることにより行なわれる。この時、成型後の樹脂の取り出しを容易にするために、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。

【0014】また、本発明においては、レンズの作製時における作業性を簡便にするため、成分(c)の化合物を、予め、成分(b)の化合物と混合しておいても良い。特に、成分(c)が固体である場合には、予め、成分(b)の化合物に溶解しておくことが好ましい。この場合には、成分(b)の化合物が低粘度の液体であるため、容易に、成分(c)の化合物を溶解させることができる。注型重合における重合温度及び重合時間は、モノマーの組成、添加剤の種類、量によっても異なるが、一般的には、5~20℃から昇温を開始し、100℃~130℃程度まで8~30時間で昇温する。

【0015】本発明で得られるレンズは、必要に応じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいは、ファッショニ性付与等の改良を行なうため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。また、本発明で得られるレンズは、通常の分散染料を用い、水または溶媒中で容易に染色が可能である。染色の際、更に染色を容易にするために染色浴に染色助剤であるキャリヤーを加えてもよい。本発明の含硫ウレタン樹脂は、極めて低分散で、高屈折率、耐熱性に優れ、かつ、無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性に優れ、更に、低吸水性で、表面硬度に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料のみでなく、グレージング材料、塗料、接着剤の材料としても好適である。

【0016】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これによって何等制限されるものではない。尚、実施例中に示す部は、重量部を示す。得られたレンズの性能試験は以下の試験法により評価した。

・屈折率、アッペ数：フルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

・外観：目視により観察した。

・耐熱性：サーモメカニカルアナライザーT A S 3 0 0 (理学電機製)を用い、試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して、その熱変形開始温度を測定した。

・染色性：三井東圧染料(株)製のプラスチックレンズ用分散染料であるML-Yellow, ML-Red, ML-Blue、を各々5g/Lの水溶液に調製した染色槽を使って、95℃で5分間浸漬し9mmの厚さの平板を染色した。染色後、スペクトロフォトメーター、U-2000(日立製作所製)を用いて400~700nmの透過率を測定した。総合評価として染色性が良好なものを(○)、染色性に劣るか、全く染色できないものを(×)とした。

・染色耐熱性：95℃の染色浴に5分間浸漬した後、レンズが変形しているか否かを目視により観察した。

・吸水率：JIS-K-7209に基づいて、試験片を作製し、室温で、水中に48時間浸漬し、その後の重量変化から吸水率を測定した。

・表面硬度：JIS-K-5401の塗膜用鉛筆引っ搔き試験機を使用して、鉛筆硬度を測定した。

【0017】実施例1

m-キシリレンジイソシアナート45.7部(0.24モル)、1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン33.7部(0.13モル)、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン7.0部(0.032モル)、ジブチルチジラウレート0.01重量%(混合物の全量に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率n_d = 1.66、アッペ数v_d = 3.2であり、熱変形開始温度は100℃であった。95℃の染色浴で染色してもレンズは変形しなかった。染色後の透過率は、ML-Yellowで31%、ML-Redで38%、ML-Blueで48%であり、染色性の総合評価は(○)であった。48時間後の吸水率は0.03%であり、また、表面硬度はHであった。

【0018】実施例2

m-キシリレンジイソシアナート29.2部(0.16モル)、1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チ

オ] -3-メルカプトプロパン 20. 2部 (0. 08 モル)、1, 3, 5-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン 5. 1部 (0. 024 モル)、ジブチルチジラウレート 0. 01 重量% (混合物の全量に対して) を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 31$ であり、熱変形開始温度は 99℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellow で 32%、ML-Red で 36%、ML-Blue で 44% であり、染色性の総合評価は (O) であった。48 時間後の吸水率は 0.03% であり、また、表面硬度は H であった。

【0019】実施例 3

m-キシリレンジイソシアナート 65. 4 部 (0. 35 モル)、1, 2-ビス [(2-メルカプトエチル) チオ] -3-メルカプトプロパン 44. 9 部 (0. 17 モル)、1, 2, 4, 5-テトラキス (メルカプトメチル) ベンゼン 11. 3 部 (0. 043 モル)、ジブチルチジラウレート 0. 01 重量% (混合物の全量に対して) を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 32$ であり、熱変形開始温度は 106℃ であった。染色後の透過率は、ML-Yellow で 28%、ML-Red で 34%、ML-Blue で 41% であり、染色性の総合評価は (O) であった。48 時間後の吸水率は 0.03% であり、また、表面硬度は H であった。

【0020】比較例 1

m-キシリレンジイソシアナート 39. 1 部 (0. 21 モル)、1, 2, 4-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン 30. 0 部 (0. 14 モル) 混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.67$ 、アッペ数 $v_d = 28$ であり、熱変形開始温度は 132℃ であった。染色後の透過率は、ML-Yellow で 61%、ML-Red で 77%、ML-Blue で 78% であり、染色性の総合評価は (X) であった。48 時間後の吸水率は 0.2% であり、また、表面硬度は H であっ

た。

【0021】比較例 2

m-キシリレンジイソシアナート 31. 1 部 (0. 17 モル)、1, 3, 5-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン 23. 8 部 (0. 11 モル) を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20 時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、耐衝撃性に優れるものの、白濁していた。屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 29$ であり、熱変形開始温度は 130℃ であった。染色後の透過率は、ML-Yellow で 79%、ML-Red で 80%、ML-Blue で 86% であり、染色されず、染色性の総合評価は (X) であった。48 時間後の吸水率は 0.2% であり、また、表面硬度は H であった。

【0022】比較例 3

m-キシリレンジイソシアナート 64. 1 部 (0. 34 モル)、1, 2, 4, 5-テトラキス (メルカプトメチル) ベンゼン 44. 6 部 (0. 17 モル) 混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20 時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 29$ であり、熱変形開始温度は 129℃ であった。染色後の透過率は、ML-Yellow で 68%、ML-Red で 71%、ML-Blue で 75% であり、染色性の総合評価は (X) であった。48 時間後の吸水率は 0.2% であり、また、表面硬度は H であった。

【0023】比較例 4

m-キシリレンジイソシアナート 65. 4 部 (0. 35 モル)、1, 2-ビス [(2-メルカプトエチル) チオ] -3-メルカプトプロパン 60. 1 部 (0. 23 モル)、ジブチルチジラウレート 0. 1 重量% (混合物の全量に対して) を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20 時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 33$ であり、熱変形開始温度は 84℃ であった。95℃ の染色浴で染色するとレンズは変形した。染色後の透過率は、ML-Yellow で 24%、ML-Red で 31%、ML-Blue で 40% であり、染色性の総合評価は (O) であった。

【0024】

【発明の効果】本発明の三成分を含む単量体混合物を重合して得られる含硫ウレタン樹脂からなるプラスチックレンズは、一般式（1）のポリイソシアナートと式

（2）のポリチオールとを重合して得られるプラスチックレンズの諸物性を、なんら損なうことなく、しかも、その欠点である耐熱性を改善した、極めて優れた高屈折率プラスチックレンズである。